

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DOCKET NO.: 211908 US

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: YOSHITAKE Masaru et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP00/00323

INTERNATIONAL FILING DATE: January 24, 2000

FOR: POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL AND METHOD FOR ITS PRODUCTION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

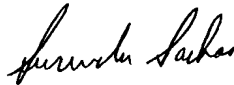
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
Japan	11-016326	25 January 1999

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP00/00323. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



22850

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

PCT/JP00/00323

24.02.00

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 10 MAR 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

1999年 1月25日

09/869327

出願番号  
Application Number:

平成11年特許願第016326号

出願人  
Applicant(s):

旭硝子株式会社

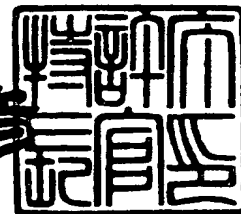
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 2月 4日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特2000-3004824

【書類名】 特許願

【整理番号】 980839

【提出日】 平成11年 1月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 吉武 優

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 国狭 康弘

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 遠藤 栄治

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内

【氏名】 柳沢 栄治

【特許出願人】

【識別番号】 000000044

【氏名又は名称】 旭硝子株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090918

【弁理士】

【氏名又は名称】 泉名 謙治

【電話番号】 03-3218-5647

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009830

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】明細書

【発明の名称】固体高分子型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン交換膜からなる固体高分子電解質、触媒層及び集電体を有する固体高分子型燃料電池において、前記集電体にはイオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体が含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】

前記含フッ素重合体は、含フッ素脂肪族環構造を有する重合体である請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池。

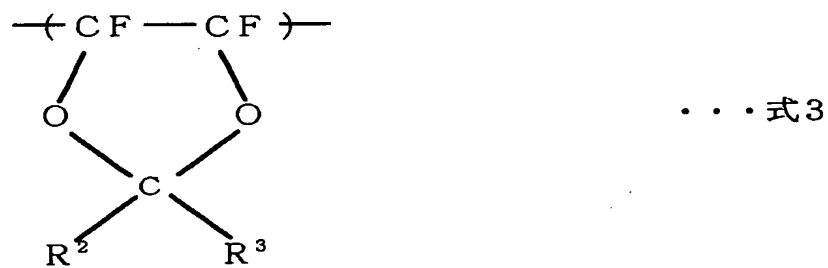
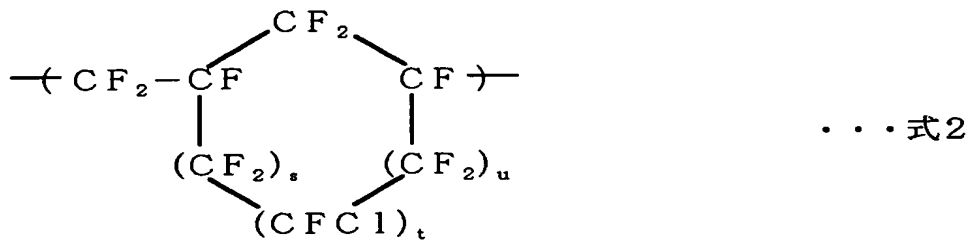
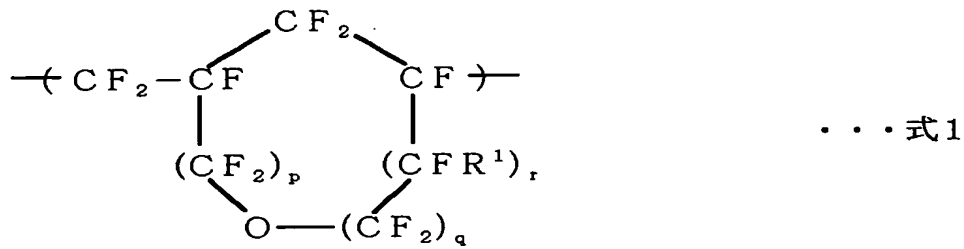
【請求項 3】

前記含フッ素重合体は、下記式 1、式 2 又は式 3 で表される重合単位を含む請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池。

ただし、式 1 において、 $R^1$  はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 $p$  は 0 ～ 5 の整数、 $q$  は 0 ～ 4 の整数、 $r$  は 0 又は 1、 $p + q + r$  は 1 ～ 6 であり、式 2 において、 $s$ 、 $t$ 、 $u$  はそれぞれ独立に 0 ～ 5 の整数、 $s + t + u$  は 1 ～ 6 であり、式 3 において、 $R^2$ 、 $R^3$  はそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。



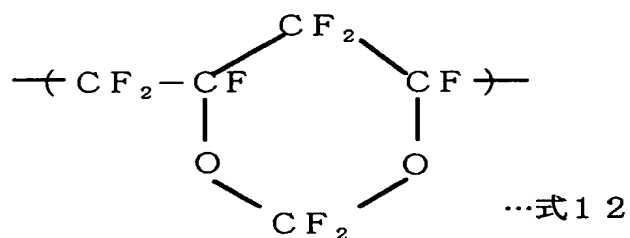
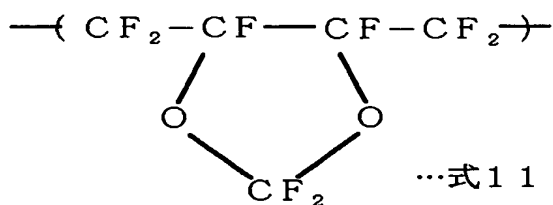
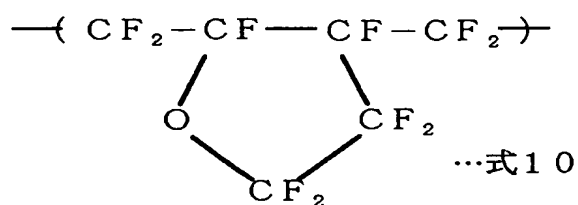
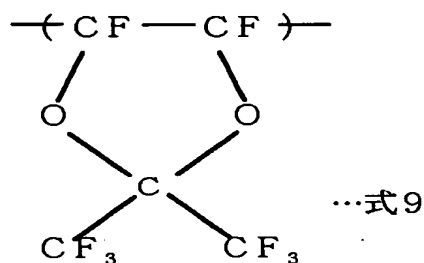
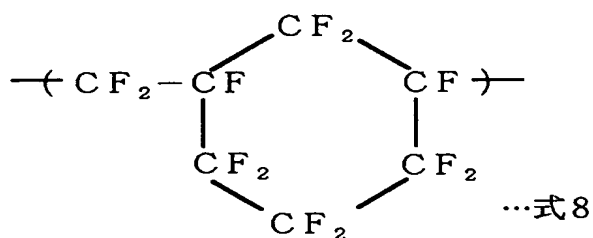
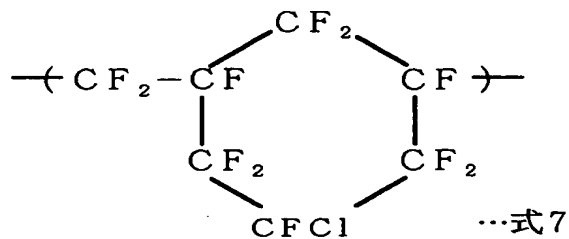
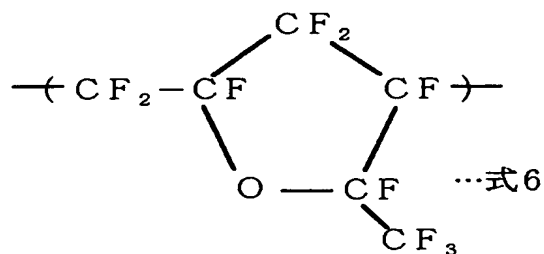
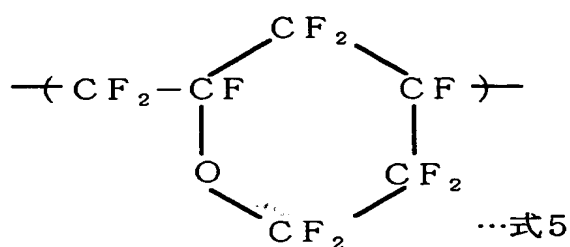
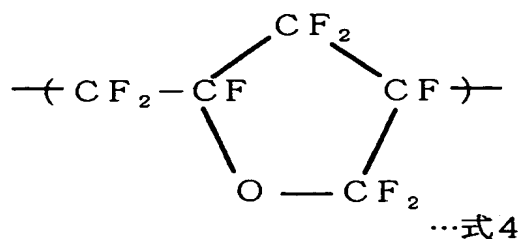
【化 1】



【請求項 4】

前記含フッ素重合体は、下記式 4 ～ 式 1 2 のいずれかで表される重合単位を含む請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池。

【化 2】



【請求項 5】

前記含フッ素重合体は、集電体中に 0.001～60 重量%含まれる請求項 1、2、3 又は 4 に記載の固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】

前記集電体は、多孔質シートを前記含フッ素重合体を溶媒に溶解した溶液に含

浸してなるシート、又は多孔質シートに前記溶液を噴霧してなるシートである請求項 1、2、3、4 又は 5 に記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の集電体を用いた固体高分子型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

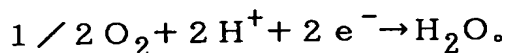
水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響のほとんどない発電システムとして注目されている。近年検討されている固体高分子型燃料電池は、作動温度が常温から 150℃ 程度までの低い温度であるが、きわめて高い出力が期待されている。この場合、燃料としてメタン、メタノール、ガソリン等を改質して得られる、二酸化炭素等を含む水素ガスが想定されている。

【0003】

一方、固体高分子型燃料電池は作動温度が低いため、その排熱を補機動力等にご利用することは困難であり、せいぜい温水としての活用が見込まれる程度である。この点を補う意味でも固体高分子型燃料電池は、特に高い出力密度を確保することが必要である。また実用化にむけての課題として、燃料利用率及び空気利用率の高い運転条件下でも高エネルギー効率、高出力密度の性能が要求されている。

【0004】

固体高分子型燃料電池における電解質としては、化学的安定性及び導電性の点から、主として超強酸であるパーフルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換膜が用いられている。このような酸性電解質を使用すると、空気極において下式の反応が起こり、水が生成する。



【0005】

したがって、低作動温度、高電流密度及び高ガス利用率の条件下で固体高分子型燃料電池を作動させると、水が生成する空気極において水蒸気の凝縮により電

極の閉塞現象（フラッディング）が起こりやすい。また、燃料極及び空気極に供給されるガスは、通常固体高分子電解質であるイオン交換膜の導電性を保つため、イオン交換膜が乾燥しないように湿潤して供給されている。したがって、この湿潤ガスによっても電極のフラッディングが起こる場合もある。

## 【0006】

そのため、長期間燃料電池を安定して作動させるには、フラッディングが起こらないように、触媒層及び触媒層にガスを供給するための集電体に撥水性を付与することが必要である。特に、低温における高出力密度が期待される固体高分子型燃料電池では、集電体に撥水性を付与し、触媒層に対する十分なガス供給を確保することが重要である。

## 【0007】

例えばカーボンペーパー又はカーボンクロス等からなる集電体に撥水性を付与する方法としては、従来より集電体に含フッ素重合体を含有させる方法が知られている。該含フッ素重合体としては、ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン／パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体等があり、いずれも溶媒に溶解しない樹脂である。なお、本明細書において、A／B共重合体とは、Aに基づく重合単位とBに基づく重合単位とからなる共重合体を示す。

## 【0008】

これらの含フッ素重合体を撥水化材料として集電体に含有させるには、例えば含フッ素重合体の粉体の分散液に集電体を構成するシートを含浸させ、300℃程度の温度で焼成する方法がある。通常、上記のような含フッ素重合体の分散液には分散剤として界面活性剤を使用しており、界面活性剤は焼成により除去される。界面活性剤は親水性物質のため、十分に除去しないと含フッ素重合体による十分な撥水効果が得られない。

## 【0009】

上記の方法では、高温焼成が必要なため電極設計に対する制限が多い。例えば、通常触媒層には触媒被覆用のイオン交換樹脂が含まれるが、該イオン交換樹脂

は耐熱温度が200℃程度である。したがって、集電体を触媒層と積層した状態で上記の焼成処理をすることはできず、集電体単独で焼成しなければならない。

#### 【0010】

また、上記の溶媒不溶な含フッ素重合体の粒径は、一次粒径で0.1  $\mu\text{m}$ 以上であり、これが粉体として使用される場合は通常造粒されているため平均二次粒径は数  $\mu\text{m}$ ～500  $\mu\text{m}$ 程度である。したがって、上記の溶媒不溶な含フッ素重合体は集電体に含有させた場合、少量では連続的に存在できず、集電体は局部的にしか撥水性を有しない。

#### 【0011】

そのため、燃料電池を使用するにつれ集電体の含フッ素重合体が存在しない部分は徐々に湿潤し、そこから湿潤域が広がり、集電体全体の撥水性が大幅に低下していく。したがって集電体の細孔部は水によって閉塞され、触媒層に対するガスの供給が妨げられ、濃度過電圧が増大して出力電圧が大幅に低下する問題がある。また、上記の含フッ素重合体は形状がほぼ球状であり、焼成処理しても集電体を構成するシートとの結着力は弱く、長期間使用すると一部含フッ素重合体が脱落する問題もある。

#### 【0012】

そのため、集電体全体に持続的に十分な撥水性を付与するには、大量の含フッ素重合体が必要とされる。しかし、上記の溶媒に不溶な含フッ素重合体は、電気絶縁性であり、集電体中に大量に含まれると集電体の抵抗が増大する。さらに含フッ素重合体粒子自体が集電体の細孔を閉塞する問題もある。

#### 【0013】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで本発明は、従来に比べ撥水性が高く長期的に十分な撥水性を維持できる固体高分子型燃料電池用集電体を提供することにより、出力密度が高く長期的に性能が安定している固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

#### 【0014】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質、触媒層及び集電体を有す

る固体高分子型燃料電池において、前記集電体にはイオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体が含まれることを特徴とする固体高分子型燃料電池を提供する。

## 【0015】

本発明における集電体は、撥水性を有するように、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体を含有する。本明細書において、溶媒可溶性含フッ素重合体とは、当該含フッ素重合体を溶解できる溶媒が存在する含フッ素重合体をいい、その溶媒は特に限定されない。しかし、燃料電池の電極反応における反応物や生成物となりうるアルコールや水等の溶媒にはほとんど溶解しない含フッ素重合体であることが好ましい。

## 【0016】

本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は部分的にフッ素化されたものでも全部の水素原子がフッ素化されたものでもよいが、固体高分子型燃料電池の使用温度範囲では固体状態であることが好ましく、具体的には常温から150℃までの範囲で固体状態であることが好ましい。

## 【0017】

また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は実質的にイオン交換基を有しないが、ここでいうイオン交換基は具体的にはスルホン酸基、カルボン酸基である。ここで、実質的にイオン交換基を有しないとは、溶媒可溶性含フッ素重合体に含まれるイオン交換基が0.1ミリ当量/g乾燥樹脂以下であることをいい、特には0.05ミリ当量/g乾燥樹脂以下であることが好ましい。

## 【0018】

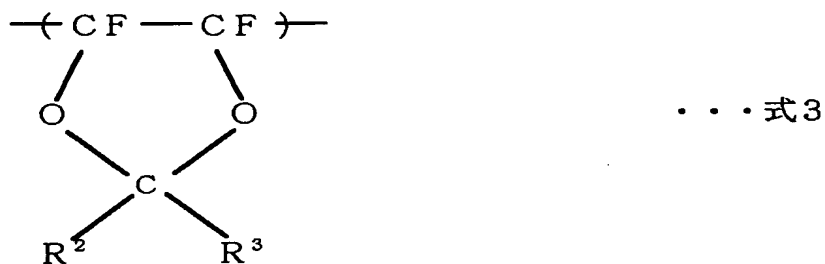
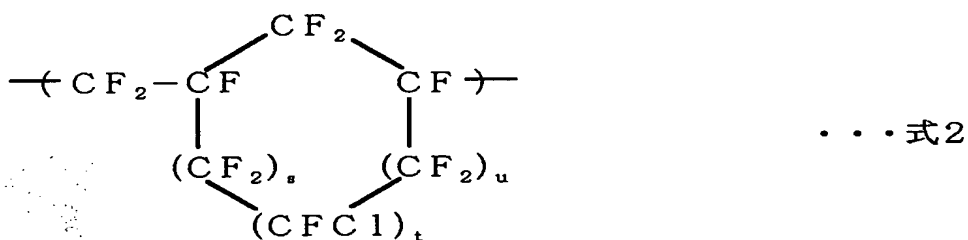
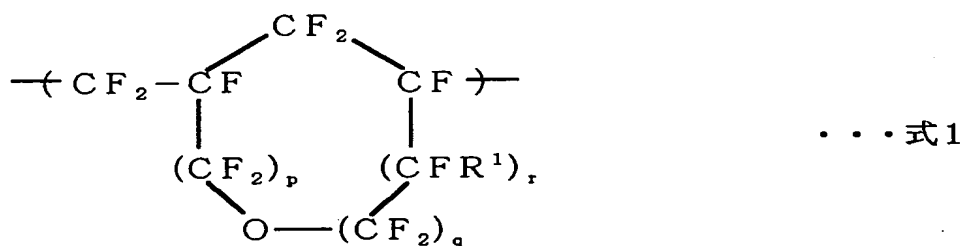
前記溶媒可溶性含フッ素重合体としては、分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体が好ましい。分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体は、その分子構造に起因する分子のねじれにより結晶化しにくく、フッ素系溶剤に可溶である。分子内に含フッ素脂肪族環構造を有する重合体の例としては、下記式1、式2又は式3で表される重合単位を含む重合体が挙げられる。また具体的に例示すると、下記式4～式12のいずれかで表される重合単位を含む含フッ素重合体が好ましい。

【0019】

ただし、式1において、 $R^1$ はフッ素原子又はトリフルオロメチル基であり、 $p$ は0～5の整数、 $q$ は0～4の整数、 $r$ は0又は1、 $p+q+r$ は1～6であり、式2において、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ はそれぞれ独立に0～5の整数、 $s+t+u$ は1～6であり、式3において、 $R^2$ 、 $R^3$ はそれぞれ独立にフッ素原子又はトリフルオロメチル基である。

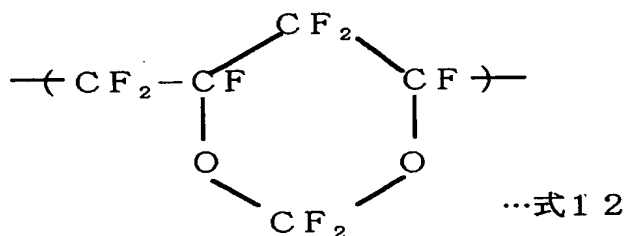
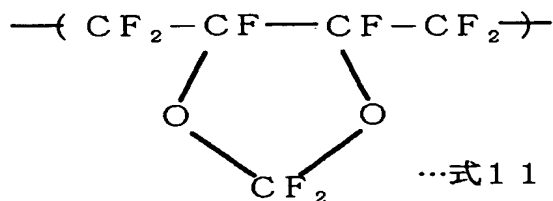
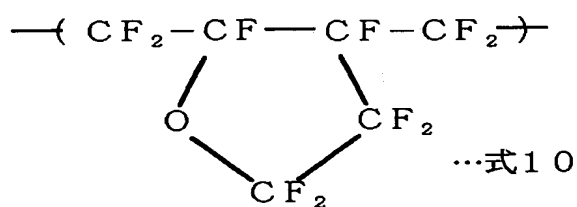
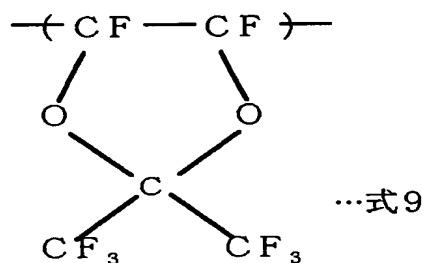
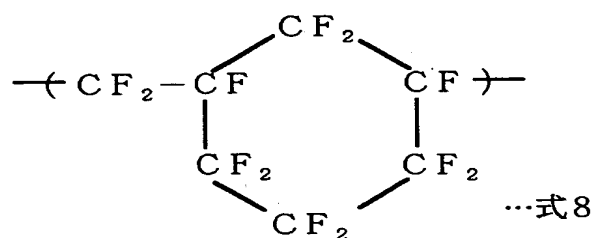
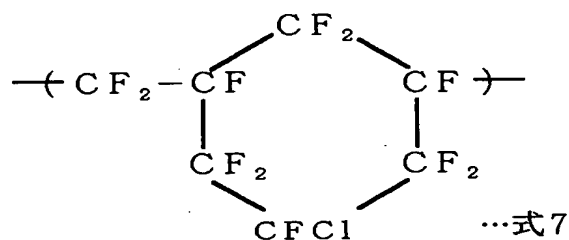
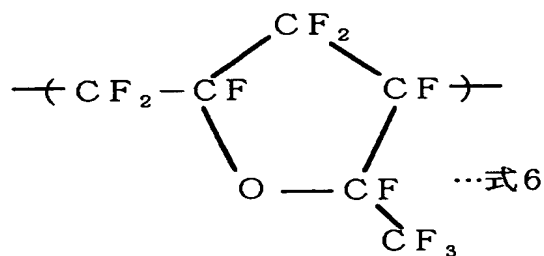
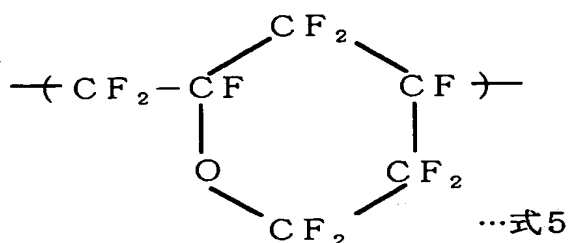
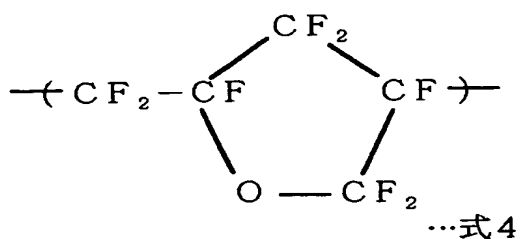
【0020】

【化3】



【0021】

【化 4】



【0022】

本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は、式4～式12のいずれかで表される重合単位の単独重合体であってもよいが、これらの重合単位の2種以上を含む共重合体であってもよい。また、テトラフルオロエチレンやヘキサフルオロプロピレン等の含フッ素環構造を有しない単量体に基づく重合単位が含まれる共重



合体であってもよい。

【0023】

これらの含フッ素重合体を溶解できる溶媒は、主に含フッ素溶媒である。例えば、パーフルオロベンゼン、ジクロロペンタフルオロプロパン、アフルード（商品名、旭硝子社製の含フッ素溶剤）、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）等が挙げられる。含フッ素重合体を溶解した溶液の濃度は0.01～50重量%とできる。

【0024】

また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体の分子量は2千～20万程度、特には5千～1万程度であることが好ましい。含フッ素重合体の溶液は重量濃度が等しい場合、一般に分子量が大きいものを溶解した溶液ほど粘度が高い。上記範囲の分子量の溶媒可溶性含フッ素重合体を使用する場合、溶媒に溶解した溶液は濃度を調整すれば集電体を構成する多孔質シートへの浸透性に優れる粘度にできる。したがって、前記シートをこの溶液に含浸させても、前記シートにこの溶液を噴霧しても、前記シートに容易に撥水性を付与できる。また上記範囲の分子量の含フッ素重合体の溶液は造膜性を有しており、該溶液を乾燥して得られる被膜は耐久性にも優れる。

【0025】

本発明において、溶媒可溶性含フッ素重合体の集電体を構成する多孔質シートへの物理的付着力を高めるには、該シートに含フッ素重合体溶液を噴霧、含浸等の方法により含有させた後、真空中又は不活性ガス雰囲気中で150℃程度にて焼成することが好ましい。含フッ素重合体溶液には除去すべき界面活性剤等が含まれていないので、触媒層に含まれるイオン交換樹脂の分解温度より低い温度でシートへの付着力を高められる。したがって、集電体を触媒層と一体化した後に焼成してもよい。また、溶媒可溶性含フッ素重合体は、水素原子が全部フッ素化されていると耐薬品性に優れ、酸化・還元雰囲気でも安定なので好ましい。

【0026】

本発明において、集電体を構成する多孔質シートは炭素質材料からなることが好ましく、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロス（カーボン繊維を製織し

て布状としたもの)等が好ましい。この多孔質シートは、厚さは0.1~1mmであることが好ましく、空隙率は30~90%、特に70~80%であることが好ましい。集電体は厚すぎるとガスの拡散性が低下して燃料電池の出力が低下するおそれがある。また空隙率が低すぎても触媒層に効率良くガスが供給されない。また、集電体の厚さが薄すぎたり空隙率が高すぎると、集電体の強度が低くなる。

## 【0027】

本発明の固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜からなる固体高分子電解質の両面に触媒層が配置され、さらにその外側に集電体が配置される。集電体は触媒層に直接接して配置されていてもガス拡散層を介して接していてもよい。

## 【0028】

ガス拡散層には、例えばカーボン微粒子とPTFEとからなる撥水性のシートが使用される。ガス拡散層は集電体とともに撥水性が付与されてもよい。集電体と触媒層の間にガス拡散層が存在すると、より均一に触媒層にガスを供給しやすい。また、集電体がカーボンペーパー等からなる場合、毛羽立ち等により触媒層やイオン交換膜を損傷させるおそれがあるが、ガス拡散層の存在により該損傷は防止できる。

## 【0029】

溶媒可溶性含フッ素重合体を集電体に含有させる方法としては、例えば含フッ素重合体を溶解した溶液に集電体を構成する多孔質シートを含浸させた後、溶媒を除去する方法がある。また、前記多孔質シートの製造過程でその構成材料を含フッ素重合体溶液に含浸させてもよい。また、前記多孔質シートを触媒層と重ねていっしょに含フッ素重合体溶液に含浸させてもよい。溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液は界面活性剤を使用する必要がないので、溶媒を除去できる温度に加熱すれば、集電体に含フッ素重合体を付着させ、撥水性を付与できる。

## 【0030】

さらに、溶媒可溶性含フッ素重合体を溶解できる溶媒は通常含フッ素カーボン系の溶媒であり、60℃以下の低沸点のことが多い。したがって、そのような低沸点の溶媒であれば含フッ素重合体溶液を含む多孔質シートを室温で放置するだ

けでも除去でき、きわめて簡単に多孔質シートを撥水化できる。

#### 【0031】

また、含フッ素重合体は溶液状で使用する集電体中に含有させうるので、溶液の粘度調整により集電体を構成する多孔質シートの細孔内部まで均一に含フッ素重合体をいきわたらせることができる。したがって、溶媒可溶性含フッ素重合体を用いれば、溶媒に不溶な含フッ素重合体に比べて少ない量で効率よく多孔質シート表面を被覆できる。さらに、燃料電池の長期的使用により集電体の撥水性が低下した場合にも、必要に応じて含フッ素重合体溶液の噴霧等の操作により再び集電体に撥水性を付与できる。

#### 【0032】

本発明では、含フッ素重合体を溶解した溶液を使用するため、集電体を構成する多孔質シートは織布、不織布等の形状によらず、また当該シートの有する孔の大きさによらず、乾燥して溶媒が除去された後に存在する含フッ素重合体は当該シートの表面を被覆できる。したがって、どのような細孔構造のシートにも高い撥水性を付与できる。

#### 【0033】

また、本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体は、集電体中に0.001～60重量%、特に0.01～10重量%含有されることが好ましい。この範囲であれば、集電体は長期的に優れた撥水性を有する。

#### 【0034】

また、集電体を構成する多孔質シートを撥水化处理するとき、含フッ素重合体溶液は希釈溶媒により粘度を調整してもよい。該希釈溶媒としては、フルオロアルカン類、フルオロトリアルキルアミン類、フルオロアルキルテトラヒドロフラン類、ケトン類、エステル類、クロロエタン類、ベンゼン誘導体、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類等が挙げられる。

#### 【0035】

本発明における集電体は、初期の撥水性に優れるだけでなく、長期的に使用してもその撥水性が維持されるので、燃料電池の出力を長期間安定して高出力に維

持できる。また、従来に比べ、効率良く撥水化できるため集電体に含まれる絶縁性樹脂である含フッ素重合体の量を少なくできる。そのため、集電体の電気抵抗を低下できるし集電体の空隙率も高められる。したがって、本発明における集電体はガス拡散性に優れ、低抵抗であり、空気極にも燃料極にも好適に使用できる。

### 【0036】

本発明では、上記の集電体は空気極、燃料極のいずれにも使用でき、両方の電極に使用してもよいが、空気極では反応により水が生成し、特にフラッディングが起こりやすいので、少なくとも空気極には使用することが好ましい。空気極のみに上記の集電体を使用し、燃料極には従来の溶媒に不溶な含フッ素重合体により撥水化处理された集電体を使用しても長期的信頼性の高い燃料電池が提供できる。また、溶媒に不溶な含フッ素重合体と本発明における溶媒可溶性含フッ素重合体とを併用して集電体中に含有させても、長期的に高い撥水性を有する集電体を得られる。

### 【0037】

#### 【実施例】

以下に本発明を実施例（例1、2）及び比較例（例3）によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

### 【0038】

#### 【例1】

分子量約10万であり、式10で表される重合単位からなる重合体を、パーフルオロ（2-ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）の重量比1：1の混合溶媒に2重量%の濃度で溶解した。この溶液にカーボンペーパー（商品名：TGPH-060、東レ社製）を含浸し、上記重合体をカーボンペーパーの単位面積あたりに0.6mg/cm<sup>2</sup>存在するように付着させた。これを、室温（25℃）にて乾燥して溶媒を除去し、集電体とした。

### 【0039】

カーボンブラック粉末に白金を40重量%担持した触媒と、イオン交換容量が1.1ミリ容量/g乾燥樹脂である $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CF}-\text{OCF}_2\text{CF}$ （

$\text{CF}_3) - \text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_3\text{H}$  共重合体からなるイオン交換樹脂を分散させたエタノールを主体とする溶液とを混合し、これを分散液 A とした。なお、この分散液 A 中の触媒とイオン交換樹脂とは重量比で 0.75 : 0.25 である。

【0040】

次に、イオン交換樹脂として、イオン交換容量が 0.91 ミリ当量/g 乾燥樹脂のものをを用いた以外は分散液 A と同様にして触媒が分散した液を作製し、これを分散液 B とした。

【0041】

電解質膜としてはパーフルオロスルホン酸型のイオン交換膜（商品名：フレミオン R 膜、旭硝子社製、イオン交換容量 1.0 ミリ当量/g 乾燥樹脂、乾燥膜厚  $50\ \mu\text{m}$ ）を使用した。このイオン交換膜に対して、水素極側には分散液 A を、空気極側には分散液 B を、それぞれ白金含有量が  $0.5\ \text{mg}/\text{cm}^2$  となるように噴霧し、膜・電極接合体を得た。この接合体を上記の集電体 2 枚の間に挟み、セルに組み込んで単セルを得た。

【0042】

この単セルを用い、常圧（1 a t a）でセル温度  $80^\circ\text{C}$  にて、供給ガスは水素／空気とし、ガス利用率は水素 70%、空気 40% として、 $1.0\ \text{A}/\text{cm}^2$  の定電流で連続運転を行った。運転が始まってから 10 時間後、500 時間後及び 1000 時間後の出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

【0043】

[例 2]

例 1 で得られた集電体を真空中で  $150^\circ\text{C}$  で 1 時間焼成した。この焼成処理した集電体を用いた以外は例 1 と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例 1 と同様にして運転し例 1 と同様に出力量を測定した。結果を表 1 に示す。

【0044】

[例 3]

カーボンペーパーを含浸させる液を溶媒に溶解しない P T F E の分散液（商品名：AD-1、旭アイシーアイフロロポリマーズ社製）の希釈液とし、窒素中で  $350^\circ\text{C}$  にて焼成した以外は例 1 と同様にして集電体を得た。なお、集電体の単

位面積あたりに付着する P T F E の量は  $0.6 \text{ mg/cm}^2$  とした。

【0045】

この集電体を用いた以外は例 1 と同様にして単セルを得た。この単セルを用い、例 1 と同様にして運転し例 1 と同様に出力電圧を測定した。結果を表 1 に示す。

【0046】

【表 1】

	単セルの出力電圧 (V)		
	10 時間後	500 時間後	1000 時間後
例 1	0.59	0.57	0.55
例 2	0.59	0.58	0.57
例 3	0.58	0.54	0.49

【0047】

【発明の効果】

本発明では、溶媒可溶性含フッ素重合体を使用しているので溶液により集電体を構成する多孔質シートを撥水化処理できる。そのため、多孔質シートの形状、細孔構造等によらず少量で効率よくその表面を含フッ素重合体により被覆できる。また、含フッ素重合体溶液を含有させた多孔質シートは、溶媒を除去するだけで均一に優れた撥水性を長期的に得られる。さらに、集電体に溶媒可溶性含フッ素重合体を含有させて撥水性を付与する工程には高温での加熱が不要なため、集電体を含むガス拡散電極の設計上の自由度が高い。

【0048】

本発明では上記のようにして得られる長期的に撥水性が高く低抵抗な集電体を使用するので、高出力密度で、出力特性の経時劣化の少ない固体高分子型燃料電池が提供できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長期的に撥水性の高い集電体を有し、長期間安定して高出力密度で作動する固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 イオン交換膜からなる固体高分子電解質、触媒層及び集電体を有し、該集電体には、イオン交換基を実質的に有しない溶媒可溶性含フッ素重合体（好ましくは含フッ素脂肪族環構造を有する重合体）が含まれる固体高分子型燃料電池。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000044]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号  
氏 名 旭硝子株式会社
2. 変更年月日 1999年12月14日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
氏 名 旭硝子株式会社